

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109369

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/02	C F F	9268-4F		
C 0 8 G 18/06	N G N			
18/62	N E N			
C 0 8 J 9/14	C F F	9268-4F		
C 0 9 K 3/10		D		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-201387

(22) 出願日 平成6年(1994)8月3日

(31) 優先権主張番号 特願平5-226696

(32) 優先日 平5(1993)8月20日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 矢田 達雄

神奈川県横浜市保土ヶ谷区西久保町59-3
-402

(72) 発明者 木下 英也

神奈川県横浜市戸塚区柏尾町150-7

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

(54) 【発明の名称】 止水性ポリウレタンフォームの製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ポリヒドロキシル化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤を含む配合物より軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリヒドロキシル化合物としてポリオレフィンポリオールを使用すると共に、整泡剤としてカルボキシ変性オルガノシリコーンを使用することを特徴とする止水性ポリウレタンフォームの製造方法を提供する。

【効果】 ポリオレフィンポリオール及び特定のシリコーンを使用したことにより低通気性で止水効果を有する軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

Applicants: Takahiro Tanaka
Title: Low Air-Permeability Flexible
Polyurethane Foam Block, and...
U.S. Serial No. not yet known
Filed: July 23, 2003
Exhibit 6

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリヒドロキシ化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤を含む配合物より軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリヒドロキシ化合物としてポリオレフィンポリオールを使用すると共に、整泡剤としてカルボキシ変性オルガノシリコンを使用することを特徴とする止水性ポリウレタンフォームの製造方法。

【請求項2】 整泡剤をポリヒドロキシ化合物100重量部に対して0.3～5重量部使用することを特徴とする請求項1に記載の止水性ポリウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、低通気性で、かつ、止水性を有する軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来、低通気性で止水性のある軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームの製造方法としては、(1)軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームにアスファルトの揮発性溶液を含浸させて乾燥する方法、(2)ポリジエン系ポリオール、ダイマー酸ポリオール及び炭素数3以上のアルキレンオキサイドを90%モル以上付加重合したポリオールの少なくとも1種と、水酸基含有オルガノシリコンとの組み合わせにより軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームのシーリング材を製造する方法(特公平2-55470号公報)、

(3)ポリオールとしてポリオレフィン骨格を有するポリウレタンフォームシーリング材の製造方法(特開昭63-27583号公報)、(4)水酸基含有反応性シリコンを用いた飽和炭化水素樹脂骨格ポリウレタンフォームシーリング剤の製造方法(特開平2-298574号公報)等が知られている。

【0003】しかし、これらの方法は、(1)については、乾燥工程でも溶剤による環境汚染とフォームの生産性や発泡後の肉痩せ現象の問題、(2)については、フォームが高密度(40kg/m³)では外観上の問題はないが、低密度領域ではフォーム内にボイド状のピンホールが発生したり或いはクラック状になるという問題、(3)、(4)は、経済的ではないという問題がある。

【0004】また従来、軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームを製造する場合には、一般的に分子量450～8000のプロピレンオキサイドを主成分とするポリエーテル或いはポリマーポリオールをトリレンジイソシアネート、発泡剤、整泡剤等を使用して発泡しているが、この際選択するポリオールの種類やアミン触媒の種類或いはその量により比較的容易に低通気性のフォームを製造することは容易であるが、止水効果は期

待できない。

【0005】更に、特開昭60-245623号公報には、ポリエーテルポリオールとカルボキシ変性オルガノシリコンとを含む配合物から低通気性を有する軟質ポリウレタンフォームを得る方法が示されているが、止水性がなお不十分である。

【0006】なおまた、特公平1-38152号公報には、整泡剤として1級又は2級アミノ基を有するポリジアルキルシロキサンをベースとしたオルガノシリコン化合物を使用することが開示されているが、これも同様に止水性が十分でない。

【0007】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、特定のポリオール及び整泡剤を使用することにより、低通気性で止水効果のあるポリウレタンフォームの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、ポリヒドロキシ化合物(ポリオール)としてポリオレフィンポリオールを用いると共に、整泡剤としてカルボキシ変性オルガノシリコンを使用した場合、低通気性で十分な止水効果のある軟質又は半硬質ポリウレタンフォームが得られること、しかも上記シリコンを用いることにより、例えば、金型内で発泡させるモールド品では、原料吐出後の金型内でも液が容易に広がるので、ボイド・クラックの防止効果もあること、また軟質ブロックの発泡工程では、反応開始から終了までの時間をコントロールできるので、ライズパターンを変化させることができ、形状コントロール、角型化に優れた効果があることを知見し、本発明をなすに至った。

【0009】従って、本発明は、ポリヒドロキシ化合物、イソシアネート、発泡剤、触媒及び整泡剤を含む配合物より軟質または半硬質ポリウレタンフォームを製造する方法において、ポリヒドロキシ化合物として、ポリオレフィンポリオールを使用すると共に、整泡剤としてカルボキシ変性オルガノシリコンを使用することを特徴とする止水性ポリウレタンフォームの製造方法を提供します。

【0010】以下、本発明につき更に詳しく説明する。

【0011】本発明の止水性ポリウレタンフォームの製造方法は、ポリヒドロキシ化合物(ポリオール)、イソシアネート、発泡剤、触媒、整泡剤、更に必要により添加される他の添加剤よりなる配合物を用いて連続気泡性の軟質または半硬質ポリウレタンフォームを製造する場合に、ポリオールとしてポリオレフィンポリオールを用いると共に、整泡剤としてカルボン酸による変性シリコンを用いることにより、軟質或いは半硬質の連続気泡性ポリウレタンフォームを得る方法に関するものである。

【0012】ここで、ポリオレフィンポリオールとして

は、1分子中に少なくとも2個以上の水酸基を有するポリイソブレン又はポリブタジエン等の水素添加物で、分子骨格が飽和炭化水素骨格構造を有し、数平均分子量が1000~5000、特に2000~4000のポリオールが好ましく使用される。

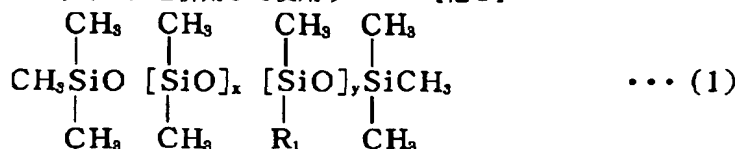
【0013】この場合、ポリオレフィンポリオールに加え、本発明の目的を損なわない範囲で、軟質又は半硬質ポリウレタンフォームの製造に通常用いるポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオールを併用して使用す

ることができる。なお、ポリオレフィンポリオールの使用量は、ポリヒドロキシル化合物（ポリオール）全体の20~100重量%、特に50~100重量%であることが好ましい。

【0014】また、カルボキシ変性オルガノシリコーンとしては、下記式(1)~(4)で示されるものが好適に使用される。

【0015】

【化1】

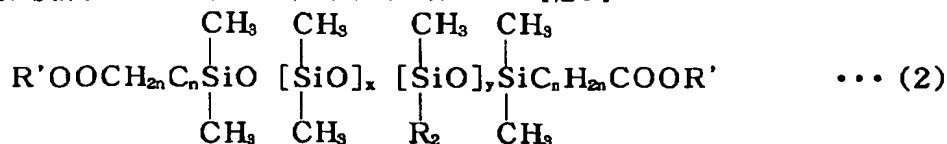


(但し、 R_1 は $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)、($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOR}'$ または $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)、($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、 $\text{OC}_n\text{H}_{2n}\text{COOR}'$ を示し、 R' は水素原子、炭素数1~5のアルキル基、炭素数1~5のアミノカルボニルアルキル基、炭素数1~5のハロゲンカルボニルアルキル基、炭素数1~5のアルコキシカルボニル

アルキル基又は塩を示す。また、 x は1~300、 y は1~25、 n は1~10、 n' は1~20、 a 、 b は1~50であって a と b はモル比で3/1~1/3であることをそれぞれ示す。)

【0016】

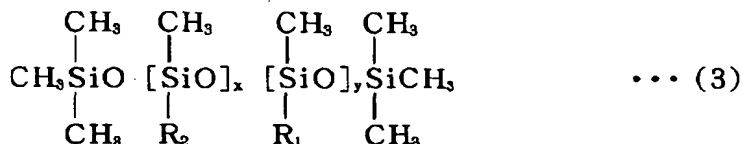
【化2】



(但し、 R_2 は $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$)、($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)、 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{COOR}'$ を示し、 R' 、 x 、 y 、 n 、 n' 、 a 、 b は上記と同様の意味を示す。)

【0017】

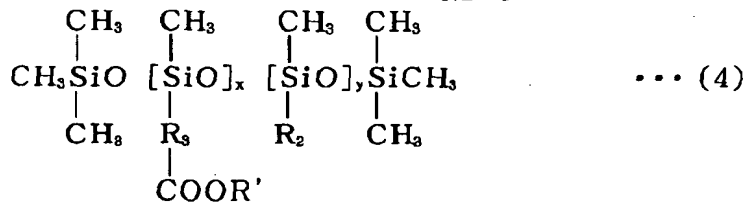
【化3】



(但し、 R_1 、 R_2 、 x 、 y は前記のものと同一である。)

【0018】

【化4】



(但し、 R_3 は C_nH_{2n} を示し、その他は前記のものと同一である。)

【0019】上記シリコーン（整泡剤）の配合量は、ポリヒドロキシル化合物100部（重量部、以下同じ）に対し0.3~5部であることが好ましく、より好ましくは0.5~2.5部である。上記シリコーンの配合量が0.3部より少ないと整泡能力が下がり、外観良好なフォームが得難く、5部より多いとフォームの独立気泡の割合が増加し、やはり良好なフォームが得られない場合

が生じる。

【0020】本発明において、上記ポリヒドロキシル化合物及びシリコーン（整泡剤）以外の成分としては、軟質ポリウレタンフォーム或いは半硬質ポリウレタンフォームの製造に用いる公知のものを使用し得る。

【0021】具体的には、イソシアナート化合物として、トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリエチレンポリジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、1,5-ナフタレンジイソシアナート、キシレ

ンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が用いられる。

【0022】このイソシアネート化合物の配合量は、ポリヒドロキシル化合物100部に対し20～75部であることが好ましいが、これに制限されるものではない。

【0023】発泡剤としては、水、メチレンクロライド等が使用されるが、これらに限定されない。

【0024】触媒としては、第3級アミン、第3級アミンの錯塩、有機スズ化合物等が使用され、例えば、トリエチレンジアミン、トリエチレンジアミンの錯塩、トリエチルアミン、ビスジメチルアミノエチルエーテルの錯塩、ビスジメチルアミノエチルエーテルのN-メチルモルホリン、オクチル酸第1スズ、ジブチルラウリン酸第2スズ等が好ましい。

【0025】その他、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等の添加剤が必要に応じて使用される。

【0026】なお、発泡剤、触媒の配合量は特に制限されないが、一般に発泡剤の配合量はポリヒドロキシル化合物100部に対して1～6部であり、触媒の配合量は0.1～3部であることが好ましい。

【0027】本発明は、上記成分を混合して配合物を得、常法に従いこれを発泡させて、軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを得るものである。

【0028】この場合、カルボキシ変性オルガノシリコーンは、イソシアネートと反応し、次の式に示すように炭酸ガスを発生して、良好な外観と低通気性、止水効果を有するフォームを与える。

【0029】 $\sim\text{NCO} + \text{HOOC}\sim \rightarrow \sim\text{NHCOOCO}\sim \rightarrow \sim\text{NHCO}\sim + \text{CO}_2$

$\sim\text{NCO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \sim\text{NHCOOH} \rightarrow \sim\text{NH}_2 + \text{CO}_2$

$\sim\text{NH}_2 + \text{R}'\text{OOC} \rightarrow \sim\text{NHCO}\sim + \text{R}'\text{OH}$

$\sim\text{NCO} + \text{R}'\text{OH} \rightarrow \sim\text{NHCOOR}'$

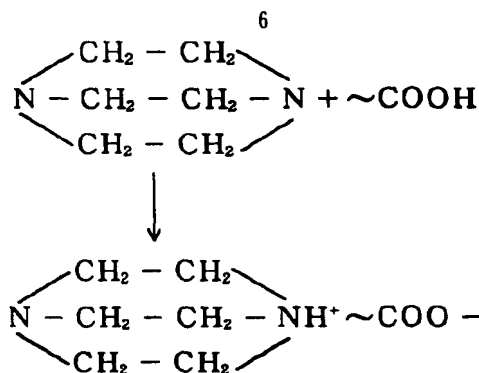
(R'は水素原子、アルキル基又は塩を示す。)

【0030】また、ウレタンは、一般に水とイソシアネートの反応によって発生する炭酸ガスをセル核として泡を形成し、この発泡圧で密度を決定するが、カルボキシ変性シリコーンとイソシアネートが反応して発生する炭酸ガスが更にセル核として働き、従来のアルキルキャップ型シリコーンに比べてセルが微細化し、セルを安定して形成する。しかも、添加量によりフォーム密度を低下することができる。更に、カルボキシ変性シリコーンは反応の遅延触媒として働く。

【0031】なお、カルボキシ変性オルガノシリコーンが遅延触媒として働くのは、下記式に示すように、最初にアミン触媒と塩を形成し、その後イソシアネートと反応するためと考えられる。

【0032】

【化5】



【0033】本発明において、発泡条件は適宜選定されるが、通常発泡時間（ライズタイム）で30秒～3分程度である。

【0034】なお、反応速度は一般的にはアミン触媒でコントロールできるが、アミン・スズ系触媒は活性が高く、微妙なコントロールは不可能である。

【0035】また、カルボキシ変性シリコーンの使用により、例えば、金型内で発泡させるモールド品では、原料吐出後の金型内での液の広がりを容易にし、ボイド・クラックの防止効果もある。また、軟質ブロックの発泡工程では、反応開始から終了までの時間をコントロールできることで、ライズパターンを変化させることができ、形状コントロール、角型化に有効である。

【0036】

【発明の効果】本発明によれば、上記したポリオレフィンポリオール及び特定のシリコーンを使用したことにより低通気性で止水効果を有する軟質又は半硬質ポリウレタンフォームを得ることができる。

【0037】

【実施例】以下実施例と比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。

【0038】なお、この発明において、通気性とは、JIS L1004のフラジール型によるもので、フォーム厚さを10mmとして測定した。

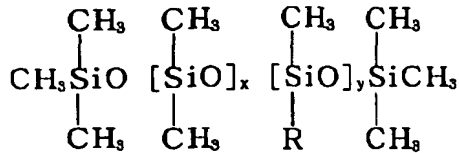
【0039】止水性については、図1、2に示すように、10mm厚みのフォームサンプル1をU字型に打ち抜いたもの（図2参照）を2枚の亚克力板2、2間に50%の圧縮状態で挟み、このU字体内に水3を所定高さHで入れ、水圧による漏水時間を測定することにより、評価した。なお、図中4はスペーサー、5はボルトである。

【0040】【実施例1】末端水酸基水添ポリイソブレンポリオール（OH価40）とダイマー酸系ポリエステルポリオール（OH価72）とを4：1の重量比でブレンドし、これの100部に対し水2.0部、TDI80を30部、触媒としてトリエチレンジアミン0.3部及びスタナスオクテート0.5部、整泡剤として下記式のカルボキシ変性オルガノシリコーン1部を加えて得た配

合物を発泡し、軟質ポリウレタンフォームを得た。その物性を表1に示す。

【0041】

【化6】



(RはC₂H₅、(C₂H₅O)、(C₃H₇O)、C₃H₇COOH、a/bはモル比50/50、xは150、yは15をそれぞれ示す。)

【0042】【比較例1～3】グリセリンにプロピレン

	密度 (g/cm ³)	通気度 (cc/cm ² /sec)	50%圧縮時止水性能		
			水柱 5 m/m	水柱 50 m/m	水柱 100m/m
実施例1	0.0479	0.3以下	24時間以上 漏水なし	24時間以上	24時間以上
比較例1	0.0315	12~3 * (1)	24時間以上	24時間 以上	5時間
比較例2	0.0313	70~35 * (1)	すぐに漏水	すぐに漏水	—
比較例3 * (2)	0.0318	17~5 * (1)	24時間以上	24時間 以上	5時間

【0045】* (1) ブロック高さ500m/mの上～下の通気性範囲を示す。

* (2) 比較例3に用いた水酸基型シリコンは低密度になるにつれてフォーム中にボイドが発生し、製品化が困難であった。これは、低密度程、水、イソシアナートが多くなり、末端水酸基がイソシアナートとすぐに反応して整泡能力を低下するためと推定される。

【0046】【実施例2、比較例4】実施例1の配合において、シリコンの量を変えて発泡を行ない、図3に示すように発泡時におけるクリーム状の時間（クリーム

オキサイドを付加重合した分子量3000（OH価56）のポリエーテルポリオール100部、TDI80を42.8部、水3.0部、触媒としてトリレンジアミン0.9部及びスタナスオクトエート0.11部、整泡剤として実施例1と同じカルボキシ変性オルガノシリコン1部を用い、実施例1と同様にして軟質ポリウレタンフォームを得た（比較例1）。

【0043】また、整泡剤として末端アルキルキャップ型シリコン及び末端水酸基型シリコンを用いる以外は比較例1と同様にして軟質ポリウレタンフォームを得た（比較例2、3）。その物性を表1に併記する。

【0044】

【表1】

タイム）と発泡時間（ライズタイム）を測定した。その結果は表2の通りである。なお、比較例としては、末端アルキルキャップ型シリコンを使用した以外は実施例2と同様の配合において同様の測定を行なった。結果を表2に併記する。

【0047】ここで、図3において、6はミキシングヘッド、7は吐出ノズルであり、Aは実施例、Bは比較例を示す。

【0048】

【表2】

配合部数		クリームタイム	ライズタイム
1.0	実施例2	5~7秒	55~57秒
	比較例4	3~5秒	50~51秒
3.0	実施例2	8~10秒	60~62秒
	比較例4	3~5秒	50~51秒
5.0	実施例2	12~14秒	64~66秒
	比較例4	3~4秒	48~49秒

【0049】表2及び図3から理解されるように、比較例として用いた2種類のシリコンは、その量を増加すると、反応が僅かに早くなる傾向を示すが、本発明ほど顕著ではない。しかし、カルボキシ変性シリコンの場合

合には、明らかに反応が遅くなる。従って、従来法（比較例）は、生産ラインにおいて、発泡する場合急激に発泡が行なわれると、反応ゾーンの詰まりによってクラックが発生する。また、サイドをフィルムで引き上げて角

型化にする場合は、ハンドリング非常に困難である。しかし、この発明の場合は、反応が緩やかになるので、角型化の操作性が向上するということが認められる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 止水試験の装置を示す図である。

【図 2】 フォームサンプルを示す図である。

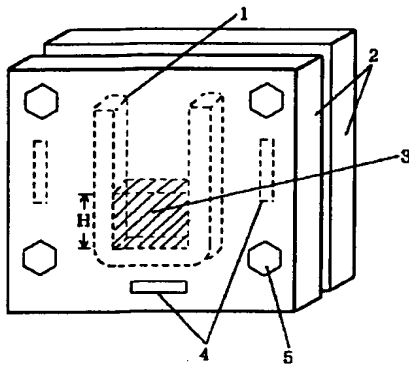
【図 3】 本発明の発泡の状態を示す図である。

【符号の説明】

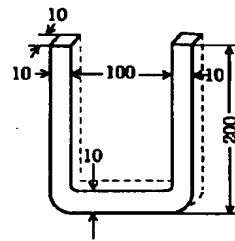
1 フォームサンプル

- 2 アクリル板
- 3 スペース
- 4 ボルト
- 5 水
- 6 ミキシングヘッド
- 7 吐出ノズル
- A 実施例
- B 比較例

【図 1】

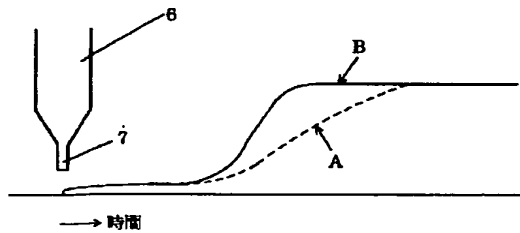


【図 2】



単位: mm

【図 3】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

//(C 0 8 G 18/06

101:00)

C 0 8 L 75:04